

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

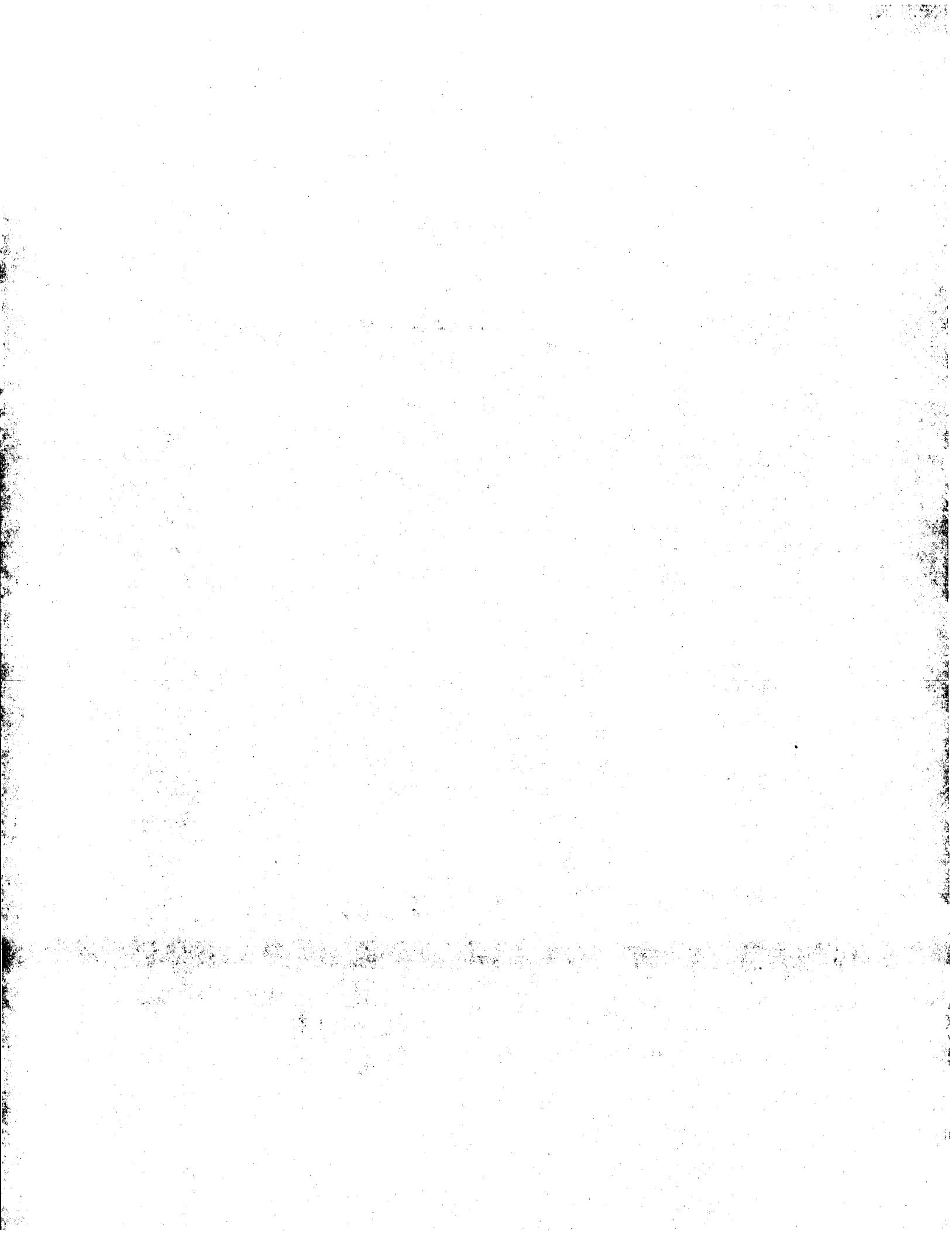
Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**



(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001年5月25日 (25.05.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/36544 A1

(51) 国際特許分類7: C09D 1/00, 5/24, C03C 17/25, C01G 19/02, G02F 1/1343, H01B 13/00, 5/14

LTD.) [JP/JP]; 〒272-0012 千葉県市川市上妙典1603
番地 Chiba (JP).

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/08095

(72) 発明者; および

(22) 国際出願日: 2000年11月17日 (17.11.2000)

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 新梅数馬
(NIUME, Kazuma) [JP/JP]. 木村正輝 (KIMURA,
Masateru) [JP/JP]; 〒272-0012 千葉県市川市上妙典
1603番地 東洋合成工業株式会社内 Chiba (JP). 内田
隆 (UTIDA, Takasi) [JP/JP]; 〒270-1601 千葉県印旛
郡印旛村萩原3805番地 東洋合成工業株式会社 感光
材研究所内 Chiba (JP).

(25) 国際出願の言語: 日本語

(74) 代理人: 栗原浩之 (KURIHARA, Hiroyuki); 〒150-0013
東京都渋谷区恵比寿一丁目5番2号 こうげつビル5階
栗原国際特許事務所 Tokyo (JP).

(26) 国際公開の言語: 日本語

(81) 指定国 (国内): CA, KR, US.

(30) 優先権データ:
特願平11/326634

1999年11月17日 (17.11.1999) JP
特願2000/344339

2000年11月10日 (10.11.2000) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東
洋合成工業株式会社 (TOYO GOSEI KYGYO CO.,

[統葉有]

(54) Title: COATING SOLUTION FOR FORMING TRANSPARENT AND CONDUCTIVE TIN OXIDE FILM AND METHOD
FOR PREPARING TRANSPARENT AND CONDUCTIVE TIN OXIDE FILM, AND TRANSPARENT AND CONDUCTIVE TIN
OXIDE FILM

(54) 発明の名称: 透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液及び透明導電性酸化スズ膜の製造方法並びに透明導電性酸
化スズ膜

(57) Abstract: A coating solution for forming a transparent and conductive film containing tin oxides as main components, characterized in that the coating solution is prepared by dissolving a water-soluble polymer having a polar group into a solution containing stannic acid as a main component in the presence of at least one compound selected from the group consisting of ammonia and a water-soluble amine; a method for preparing a transparent and conductive tin oxide film; and a transparent and conductive tin oxide film. The coating solution can be used for preparing, by a coating method, a tin oxide film having toughness and excellent conductivity and transparency by the use of an inexpensive raw material such as a tin oxide or a tin chloride.

(57) 要約:

安価な酸化スズ、塩化スズなどを原料として優れた導電性と透明性を有する強靭な酸化スズ膜を得ることができる透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液及び透明導電性酸化スズ膜の製造方法並びに透明導電性酸化スズ膜に関する。

塗布法により酸化スズを主体とする透明導電性膜を形成するための塗布溶液であって、アンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下でスズ酸を主成分として含有する水溶液に、さらに、極性基を有する水溶性ポリマーを溶解させたものである。

WO 01/36544 A1



(84) 指定国(広域): ヨーロッパ特許(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR).

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

添付公開書類:

— 国際調査報告書

明細書

透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液及び透明導電性酸化スズ膜の製造方法並びに透明導電性酸化スズ膜

5

技術分野

本発明は、ガラス、セラミックス等の基板あるいは対象物上に酸化スズを主体とする透明導電性酸化スズ膜を形成するための透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液及びその製造方法に関する。なお、本発明は、
10 電磁波遮蔽、赤外線反射、太陽電池、液晶表示素子（LCD）、プラズマ発光表示素子（PDP）、エレクトロルミネッセンス素子の電極、又は冷凍ショーケースの部材、航空機用防曇電熱板ガラス等の製造に有用であり、特に、具体的には、LCD、PDPなどの透明電極、低速電子線用の蛍光体の帶電防止、蛍光表示管のラピッドスタート化（管内面塗布）、撮像管の表面電極、低速電子線用の蛍光体の帶電防止、蛍光表示管の表面電極、PDP用蛍光体表面帶電の均一化、合成纖維の帶電防止等、その他、硬膜材、高屈折、高反射の性質を利用した種々の用途に有用である。

20 背景技術

従来より、液晶表示素子、プラズマ発光表示素子、エレクトロルミネッセンス表示素子などの表示素子類の電極や、自動車、航空機、建築物などの窓ガラスの防曇または氷結防止のための発熱抵抗体として、可視光に対して高透過性を有する電極材料が使用されている。このような透明導電性材料として、アンチモンを含有する酸化スズ（ATO）やスズを含有する酸化インジウム（ITO）などが知られており、この中でも比抵抗の低さ等の理由からITOが幅広く使用されている。しかしながら、高温、高電圧に対する安定性では酸化スズの方が優れているので、ITOに匹敵する透明導電性酸化スズ膜を形成しようという研究が幅

広く行われている。

酸化スズ膜の形成方法としては、(1) スパッタリング、(2) スプレー法、(3) CVD法が知られている。ここで、(1)、(2)、(3) の各方法では、大面積を有する基板上に酸化スズの薄膜を作成することが困難である。このような大面積の基板上に均一な薄膜を作製する方法としては、塗布法が適しており、この方法は、スパッタリング法などが必要とする複雑かつ高価な装置と比較して簡単な装置で薄膜を作製できるなどの利点があり、多くの研究が行われている。

塗布法では、スズの有機金属を原料として塗布して薄膜を作製する方法が知られている。しかしながら、塗布液に含有される多くが有機化合物であるため、薄膜内に炭素が残留してしまう等の問題があった。

また、塗布法の中でゾル・ゲルを用いる方法として、金属アルコキシドの加水分解および重縮合反応を利用した方法がある。このプロセスは、組成の制御が比較的容易であり、均質性の優れた薄膜を形成するための研究が広く行われている。しかしながら、金属アルコキシドは一般に高価であり、また、作製した薄膜内に残留する炭素が問題となる。

このように大面積基板にも均一な薄膜を形成できる方法としては塗布法が適しているが、上述したように、従来法においては薄膜内の残留炭素のため、ピンホールやマイクロクラックが生じる等の問題があった。

ところで、スズ酸はアンモニア溶液に溶解することは知られており (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, 化学大事典など)、また、特公平5-43647号公報には、スズ酸アンモニウムの溶液を基板に塗布して導電膜を作製する方法が開示されている。

しかしながら、上述した公報に開示された導電膜は、表面抵抗値が 5×10^5 (Ω/\square) であるとされている。これは相当する酸化スズ膜を従来の塗布法で形成した場合と比較して100倍以上の表面抵抗値であり、とても実用化できるレベルではない。

本発明は、このような事情に鑑み、安価な塩化スズなどを原料として

優れた導電性と透明性を有する強靭な酸化スズ膜を得ることができる透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液及び透明導電性酸化スズ膜の製造方法並びに透明導電性酸化スズ膜を提供することを課題とする。

5 発明の開示

前記課題を解決する本発明の第1の態様は、塗布法により酸化スズを主体とする透明導電性膜を形成するための塗布溶液であって、アンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下でスズ酸を主成分として含有する水溶液に、さらに、極性基を有する水溶性ポリマーを溶解させたものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第2の態様は、第1の態様において、前記スズ酸が、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズ、スズ酸塩およびスズを含むエステルからなる群から選択されるスズ化合物を加水分解して得られる水酸化物（スズ酸）を水に溶解したものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第3の態様は、第2の態様において、前記スズ化合物が、スズの塩化物であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第4の態様は、第1～3の何れかの態様において、前記極性基を有する水溶性ポリマーが、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルアセトアミド（PNVA）、ポリビニルホルムアミド（PNVF）、ポリジメチルアクリルアミド（PDMAA）、ポリアクリルアミド（PAAm）、ポリアクリルモルホリン（PAM）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、及びカルボキシメチルセルロース（CMC）からなる群から選択される少なくとも1種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第5の態様は、第1～4の何れかの態様において、前記極性

基を有する水溶性ポリマーの含有量が0.1～5重量%であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第6の態様は、第1～5の何れかの態様において、pHが10以上であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第7の態様は、第1～6の何れかの態様において、前記水溶性アミンが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、およびジメチルアミンからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第8の態様は、第1～7の何れかの態様において、ドーパントとして、アンチモン、ビスマスおよびニオブのうち少なくとも一つの水溶性化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第9の態様は、第1～8の何れかの態様において、ドーパントとして、フッ素を含有する水溶性有機化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液にある。

本発明の第10の態様は、アンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下でスズ酸を主成分として含有する水溶液に、さらに極性基を有する水溶性ポリマーを溶解した透明塗布溶液を塗布し、乾燥・焼成してなることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜にある。

本発明の第11の態様は、第10の態様において、前記極性基を有する水溶性ポリマーが、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルアセトアミド(PNVA)、ポリビニルホルムアミド(PNVF)、ポリジメチルアクリルアミド(PDMAA)、ポリアクリルアミド(PAAM)、ポリアクリルモルホリン(PAM)、ヒドロキシエチルセルロース(HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース(HPC)、及びカルボキシメチルセルロース(CMC)からなる群から選択される少なくとも1種である。

ることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜にある。

本発明の第12の態様は、第10又は11の態様において、アンチモン、ビスマスおよびニオブの少なくとも一つの水溶性化合物をドーパントとして含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜にある。

5 本発明の第13の態様は、第10～12の何れかの態様において、ドーパントとして、フッ素を含有する水溶性有機化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜にある。

本発明の第14の態様は、第10～13の何れかの態様において、比抵抗が $1 \times 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ より小さいことを特徴とする透明導電性酸化
10 スズ膜にある。

本発明の第15の態様は、アンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下でスズ酸を主成分として含有する水溶液に、さらに、極性基を有する水溶性ポリマーを溶解して透明塗布溶液を形成する工程と、これを被対象物に塗布して塗布膜を
15 形成する工程と、この塗布膜を乾燥すると共に焼成して透明導電性酸化スズ膜を形成する工程とを具備することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。

本発明の第16の態様は、第15の態様において、前記透明塗布溶液が、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズ、スズ酸塩およびス
20 ズを含むエステルからなる群から選択されるスズ化合物を加水分解して得られる水酸化物（スズ酸）を溶解したものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。

本発明の第17の態様は、第16の態様において、前記スズ化合物がスズの塩化物であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。

本発明の第18の態様は、第15～17の何れかの態様において、前記極性基を有する水溶性ポリマが、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルアセトアミド（PNVA）、ポリビニルホルムアミド（PN
25 VF）、ポリジメチルアクリルアミド（PDMAA）、ポリアクリルアミ

ド (PAAm)、ポリアクリルモルホリン (PAM)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、及びカルボキシメチルセルロース (CMC) からなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法
5 にある。

本発明の第 19 の態様は、第 15 ~ 18 の何れかの態様において、前記極性基を有する水溶性ポリマーの含有量が 0.1 ~ 5 重量% であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。

本発明の第 20 の態様は、第 15 ~ 19 の何れかの態様において、前記水溶性アミンが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、およびジメチルアミンアンモニウムからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。
10

本発明の第 21 の態様は、第 15 ~ 20 の何れかの態様において、前記透明塗布溶液が、ドーパントとして、アンチモン、ビスマスおよびニオブの少なくとも一つの水溶性化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。
15

本発明の第 22 の態様は、第 15 ~ 21 の何れかの態様において、前記透明塗布溶液が、ドーパントとして、フッ素を含有する水溶性有機化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。
20

本発明の第 23 の態様は、第 15 ~ 22 の何れかの態様において、前記塗布膜の乾燥を 90 °C ~ 100 °C で行うことを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。

25 本発明の第 24 の態様は、第 15 ~ 23 の何れかの態様において、前記塗布膜の焼成を 400 °C ~ 700 °C で行うことを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法にある。

かかる本発明は、塗布法にとって不可欠な透明塗布溶液を形成しようと鋭意研究を重ねた結果、スズの塩化物等を加水分解して得られる、ス

ズの水酸化物（スズ酸）からなる沈殿物をアンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下で水に溶解し、さらに、極性基を有する水溶性ポリマーを溶解させたスズ酸の透明な水溶液は、塗布法で用いる塗布溶液として好適であるという新たな知見に基づいて達成されたものである。すなわち、スズ酸溶液を塗布して導電膜を作製することはこれまでに試みられているが（特公平5-43647号公報）、生成された導電膜の表面抵抗は $5 \times 10^{-5} \Omega/\square$ レベルであり、相当する導電膜を従来の塗布法で形成した場合の100倍以上の抵抗値である。また、このようなスズ酸溶液を直接塗布した場合、
10 強韌な塗布膜は得られない。

このように、従来、実際には実用的な導電性を有し且つ強韌な導電膜は形成されておらず、実用化は皆無であったが、本発明は、pH 10以上でアンモニアやアミン溶液に溶解したスズ酸に、極性基を有する水溶性ポリマーを添加することにより、実用的な導電性を有し且つ強韌な透明導電性酸化スズ膜の形成を初めて実現した。

本発明で提供される透明導電性酸化スズ膜は非常に安価で、透明性、膜質も良好で高品質であり、且つ通常の塗布法で簡便に製造できるので低製造コスト化を図ることができ、広範囲に適用され、使用されることができるものである。

20 本発明に係る透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、スズ酸および極性基を有する水溶性ポリマーを含有しており、生成する透明電導膜はその極性基により基板との密着性が良好となり、高密度の膜となる。また、スズ酸以外に有機物が含まれておらず、しかも、透明溶液として基板等に塗布できるため、ピンホール、マイクロクラック、ボイドなどが
25 存在しない透明導電性酸化スズ膜を形成することができる。

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、導電性を向上させる必要がない場合にはドーパントを含有させる必要はないが、アンチモン、ビスマスおよびニオブの少なくとも一種の金属の水酸化物を用いてもよい。好適には、アンチモンにビスマス又はニオブを組み合わせるの

がよい。かかる透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液を用いると、良好な導電性を有する透明導電酸化スズ膜を形成することができる。

また、ドーパントとしては陰イオンとなるドーパント、例えば、フッ素を用いてもよい。フッ素は、水溶性の含フッ素有機化合物を塗布溶液に添加すればよい。

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、アンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下でスズ酸を溶解させたものであれば、その製造方法は限定されない。例えば、加水分解して水酸化物（スズ酸）を生じるもの、例えば、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズ、スズ酸塩およびスズを含むエステルからなる群から選択されるスズ化合物を加水分解してスズの水酸化物（スズ酸）を形成し、これを必要に応じてろ別した後、さらにアルカリ性とすることにより溶解させるようにすればよい。

ここで、スズ化合物としては、好適には、スズの塩化物、特に、スズ（I V）塩化物を用いるのが好ましく、加水分解してスズの水酸化物を容易に沈殿させることができる。

本発明では、これを必要に応じてろ別し、これにアンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物を添加してpHを10以上、好ましくは10.8以上とすることにより、スズ酸を溶解させた塗布溶液を得る。このようなスズの水酸化物の溶解は常温で行うことができるが、必要に応じて加温等してもよい。また、加水分解によるスズの水酸化物の生成と溶解とを一連の工程で行うこともできる。

ここで、水溶性アミンは、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、ジメチルアミンなどを挙げることができるが、これらに限定されるものではなく、適度な塩基性度を有するアミン類であれば使用することができる。

但し、アルカリ性とすればよいわけではなく、透明導電性膜を形成する用途では、金属イオンが存在すると導電性に悪影響が出るので、水酸

化ナトリウム、水酸化カリウムを用いるのは好ましくない。

アンモニアおよび水溶性アミンでは、アンモニア、例えば、25%程度のアンモニア水を用いるのが好ましいが、アンモニア臭を嫌う場合には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド等を用いるのが好ましい。

5 本発明の酸化スズ形成用塗布溶液に導電性付与のためのドーパントを添加する場合には、スズ化合物に、アンチモン、ビスマスおよびニオブ等のハロゲン化物の加水分解により水酸化物を生成する化合物を添加する。これらはスズ化合物と共に加水分解されて水酸化物となる。また、スズの水酸物とは別に、ドーパントとなる金属の水酸化物を別途作成し、これをスズの水酸化物と共にアルカリで溶解してもよい。

10 本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液を製造するために用いられるスズ化合物としては、主として、塩化第二スズが好適に使用されるが、勿論、これらに限定されるものではない。

15 また、ドーパントとして好適に使用されるアンチモン化合物としては、主として、三塩化アンチモン又は五塩化アンチモンが好ましいが、その他、硫酸アンチモン等も使用できる。さらに、好適には、アンチモンに加えて第2のドーパントとして使用する金属化合物としては、ビスマス化合物が好ましい。ビスマス化合物としては、塩化ビスマスが好ましく使用される。

20 ここで、ドーパントの添加量は、所望の導電性によっても異なるが、スズ化合物(A)とアンチモン化合物(B)との使用割合として例示すると、一般には、Sn原子とSb原子比として、A:B=90~98:2~10の範囲であるが、好ましくは、A:B=93~97:3~7の範囲である。アンチモンの使用量が上記範囲未満であると、導電性が十分ではなく、また、その範囲を越えると、透明導電性酸化スズ膜を作成する際に使用する溶液に沈殿が生じたり、得られる透明導電性酸化スズ膜の可視光線透過率が低下する等の問題が発生する虞がある。

25 また、ドーパントとしてフッ素を用いることもでき、この場合、水溶性の含フッ素有機化合物を塗布溶液に添加すればよい。かかるフッ素の

添加量は特に制限されないが、スズに対して、1～7mol%の範囲とするのが好ましい。

本発明で用いる極性基を有する水溶性ポリマーとしては、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルアセトアミド (PNVA)、ポリビニルホルムアミド (PNVF)、ポリジメチルアクリルアミド (PDMAA)、ポリアクリルアミド (PAAm)、ポリアクリルモルホリン (PAM)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、カルボキシメチルセルロース (CMC) 等を挙げることができる。

10 極性基を有する水溶性ポリマーとしては、このようなものから最適なものを適宜選択することができるが、pH 10以上でできるだけ安定したものを選択するのが好ましい。すなわち、pH 10以上で分解したり、変質したりする水溶性ポリマーを用いるのは、塗布液の安定性の面で好ましくないからである。

15 例えば、PVA (本発明では、ポリ酢酸ビニルケン化物及び変性ポリ酢酸ビニルケン化物を含むものである) を用いる場合、一般的に用いられているケン化度 86 の PVA を用いると、酢酸が脱離してアンモニア又は水溶性アミンが中和され、pH が低下してスズ酸が析出するという問題がある。

20 この場合、アンモニア又は水溶性アミンを追加して pH を 10 以上に保つようにすれば問題ないが、好ましくは、完全ケン化型 PVA を用いるのが好ましい。完全ケン化型 PVA を用いた場合には、塗布液の安定性が良好で長期保存に耐えることができるものである。

25 このような極性基を有する水溶性ポリマーの添加量は、ポリマーの種類によっても異なるが、一般的には、0.1 重量%～5 重量%程度である。なお、水溶性ポリマーは塗布する前までに添加すればよい。

本発明の透明導電性酸化スズ膜用塗布液は、極性基を有する水溶性ポリマーが成膜助剤として作用し、実用的な膜厚を有し、且つ強靭で導電性の良好な膜を形成できる。また、水溶性ポリマーの添加量を変化させ

ることにより、従来の塗布法では困難であった、膜厚のコントロールを自由に行うことができ、さらに、1回の塗布で、500 nm以上 の膜厚を有する導電膜を形成することが可能となった。

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液は、一般的な塗布法に用いることができ、対象部に所定の厚さで塗膜を形成した後、乾燥、焼成することにより、透明導電性酸化スズ膜を容易に製造することができる。

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液を塗布する対象物は特に限定されないが、各種素子の製造に用いる基板としては、透明且つ耐熱性のある材料であり、好ましくは、板ガラス表面をシリカコートしたものや硼珪酸ガラス、石英ガラス板等である。

本発明の透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液を用いて形成された酸化スズを主体とする透明導電性酸化スズ膜は、極性基を有する水溶性ポリマーが成膜助剤として作用し、強靭で導電性の高いものとなり、透明度が良好で、対象物との密着性も良好で、ピンホールやマイクロクラックのない良質なものである。

本発明を実施するための最良の形態

次に、実施例および比較例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものでないことはいうまでもない。

(実施例 1)

200 ml の三口フラスコに、7.0 g の塩化第二スズ5水和物 ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、0.32 g の塩化アンチモン (SbCl_3) を秤量し、35 g の水に溶解した。これに塩酸を加えて、pHを0.5とした。十分に攪拌して、塩化アンチモンを完全に溶解させた。次に、アンモニア水を添加してpHを8とし、沈殿物を得た。この沈殿物をろ過、洗浄後、採取した。

この沈殿物に9倍量の蒸留水を加えて得られる混合物に25%アン

モニア水を加えてpHを10.8とし、24時間、常温で、放置することにより、淡黄褐色の透明な溶液が得られた。

これにさらに、0.41gのPVAを添加して、十分に搅拌すると、粘性のある溶液が得られた。この溶液を本実施例の塗布溶液とした。

5 (実施例2)

実施例1において、塩化アンチモンの代わりに3塩化ビスマスを0.44g用いた以外は、実施例1と同様にして塗布溶液を製造した。

(実施例3)

実施例1において、PVAを添加しない以外は実施例1と同様にして10塗布溶液を製造した。

(実施例4)

実施例3の塗布溶液を常温で50日間保存することにより、粘度が上昇した粘性のある溶液を得た。これを本実施例の塗布溶液とした。

(実施例5)

15 200mlの三口フラスコに、7.0gの塩化第二スズ5水和物を秤量し、3.5gの水に溶解した。この溶液に搅拌しながら25%アンモニア水をpHが8となるまで加え、生成した沈殿物を濾過、洗浄後採取した。この沈殿物に9倍量の蒸留水を加えて得られる混合物に25%アンモニア水を加えてpHを10.8として、常温で24時間放置した。

20 得られた淡黄褐色の透明溶液1.0gにトリクロロエタノール0.085gを加え十分に搅拌した。さらに0.03gのPVAを加え、搅拌して得られた溶液を本実施例の塗布溶液とした。

(実施例6)

塩化第二スズ5水和物3.6gと塩化アンチモン0.128gに純水25 30gを加え、塩酸によりpHを-0.2として塩化物を完全に溶解する。これに28%アンモニア水を徐々に加えてpHを7とし、アンチモンを含むスズ酸の沈殿を得る。これを遠心分離して沈殿を分離する。これを純水中に再分散して遠心分離することを二回繰り返し、洗浄を行う。得られた沈殿3.1gに対して純水を4.0g加え、さらにテトラメチ

ルアンモニウムヒドロキシド (TMAH) により、pHを10.8とすると、沈殿は直ぐに溶解し、黄褐色の透明溶液が得られる。

これに、ポリビニルアセトアミドを1%加えて塗布液とした。

(実施例7)

5 実施例1において、0.87gのPVAを添加した以外は実施例1と同様にして塗布液を得た。

(比較例1)

200mlの三口フラスコに、7.0gの塩化第二スズ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)、0.32gの塩化アンチモン(SbCl_3)を秤量し、32gの蒸留水を加えた。これに攪拌しながら塩酸を加えて、pHを0.5として塩化アンチモンを完全に溶解させた。生成した沈殿物をろ別し、37gの蒸留水を加え、超音波分散して、塗布液とした。

(比較例2)

乾燥窒素雰囲気下で、16.8gのエタノール中に0.2gのトリエタノールアミン(TEA)を加え攪拌後、2.29gのスズブトキシド[$\text{Sn}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$]、0.10gのアンチモンブトキシド[$\text{Sb}(\text{O}-\text{C}_4\text{H}_9)_4$]、および0.3gのTEAを加えた。次いで、蒸留水0.6mlを徐々に滴下し、十分に攪拌後、塗布液とした。

(比較例3)

20 実施例1において、PVAの代わりに、ポリエチレングリコール2000を0.29g添加した以外は、実施例1と同様にして塗布液とした。

(試験例1)

実施例1～5及び比較例1、2及び3の塗布液を、 SiO_2 を被覆した並ガラス基板に、5cm/分の引き上げ速度でディップコートした。

25 100°Cの温度で30分間乾燥した後、600°Cで1時間焼成したところ、透明酸化スズ膜が得られた。

また、実施例6及び7の塗布液は同様のガラス基板上に500rpmでスピンドルコートし、550°Cで40分間焼成した。

この透明酸化スズ膜の比抵抗、透過率及び膜厚を測定した。また、ピ

ンホール、マイクロクラックなど有無を顕微鏡で観察し、膜質の状態を評価した。◎はピンホール、マイクロクラックが全くない、○はピンホール、マイクロクラックがほとんどない、△はピンホールやマイクロクラックが頻繁に観察された、を示す。これらの結果は表1に示す。

5 【表1】

	比抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)	透過率 (%)	膜質	膜厚 (nm)
実施例 1	3.73×10^{-3}	93	◎	290
実施例 2	6.56×10^{-3}	92	◎	280
実施例 3	5.17×10^{-1}	90	○	60
実施例 4	1.15×10^{-2}	93	◎	120
実施例 5	1.53×10^{-2}	90	◎	250
実施例 6	3.17×10^{-3}	92	◎	260
実施例 7	3.15×10^{-3}	92	◎	510
比較例 1	3.55×10^{-2}	89	△	160
比較例 2	5.15×10^{-2}	87	△	170
比較例 3	3.15×10^{-1}	91	△	190

以上の結果より、本発明によると、低抵抗、かつ高透過率で、ピンホールやマイクロクラックのない透明導電性酸化スズ膜を形成することができる事が明らかとなった。なお、塗布溶液の塗布方法、乾燥温度、焼成温度等は上述した例には限定されない。但し、一般的には、乾燥温度は90°C~100°Cの範囲が好ましく、焼成温度は400°C~700°Cが好ましい。

請 求 の 範 囲

1. 塗布法により酸化スズを主体とする透明導電性膜を形成するための塗布溶液であって、アンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下でスズ酸を主成分として含有する水溶液に、さらに、極性基を有する水溶性ポリマーを溶解させたものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。
2. 請求の範囲 1において、前記スズ酸が、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズ、スズ酸塩およびスズを含むエステルからなる群から選択されるスズ化合物を加水分解して得られる水酸化物（スズ酸）を水に溶解したものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。
- 15 3. 請求の範囲 2において、前記スズ化合物が、スズの塩化物であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。
4. 請求の範囲 1～3 の何れかにおいて、前記極性基を有する水溶性ポリマーが、ポリビニルアルコール（PVA）、ポリビニルアセトアミド（PNVA）、ポリビニルホルムアミド（PNVF）、ポリジメチルアクリルアミド（PDMAA）、ポリアクリルアミド（PAAm）、ポリアクリルモルホリン（PAM）、ヒドロキシエチルセルロース（HEC）、ヒドロキシプロピルセルロース（HPC）、及びカルボキシメチルセルロース（CMC）からなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。
- 25 5. 請求の範囲 1～4 の何れかにおいて、前記極性基を有する水溶性ポリマーの含有量が 0.1～5 重量%であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

6. 請求の範囲 1 ~ 5 の何れかにおいて、pH が 10 以上であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

5 7. 請求の範囲 1 ~ 6 の何れかにおいて、前記水溶性アミンが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、およびジメチルアミンからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

10 8. 請求の範囲 1 ~ 7 の何れかにおいて、ドーパントとして、アンチモン、ビスマスおよびニオブのうち少なくとも一つの水溶性化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

15 9. 請求の範囲 1 ~ 8 の何れかにおいて、ドーパントとして、フッ素を含有する水溶性有機化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜形成用塗布溶液。

10 10. アンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下でスズ酸を主成分として含有する水溶液に、さらに極性基を有する水溶性ポリマーを溶解した透明塗布溶液を塗布し、乾燥・焼成してなることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜。

25 11. 請求の範囲 10 において、前記極性基を有する水溶性ポリマーが、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルアセトアミド (PNA)、ポリビニルホルムアミド (PNVF)、ポリジメチルアクリルアミド (PDMAA)、ポリアクリルアミド (PAAm)、ポリアクリルモルホリン (PAM)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、及びカルボキシメチルセルロース (C

M C) からなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜。

12. 請求の範囲 10 又は 11 において、アンチモン、ビスマスおよびニオブの少なくとも一つの水溶性化合物をドーパントとして含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜。

13. 請求の範囲 10 ~ 12 の何れかにおいて、ドーパントとして、フッ素を含有する水溶性有機化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜。

14. 請求の範囲 10 ~ 13 の何れかにおいて、比抵抗が 1×10^{-2} $\Omega \cdot \text{cm}$ より小さいことを特徴とする透明導電性酸化スズ膜。

15. 15. アンモニアおよび水溶性アミンからなる群から選択される少なくとも一種の化合物存在下でスズ酸を主成分として含有する水溶液に、さらに、極性基を有する水溶性ポリマーを溶解して透明塗布溶液を形成する工程と、これを被対象物に塗布して塗布膜を形成する工程と、この塗布膜を乾燥すると共に焼成して透明導電性酸化スズ膜を形成する工程とを具備することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

16. 請求の範囲 15 において、前記透明塗布溶液が、スズのハロゲン化物、ハロゲン化オルガノスズ、スズ酸塩およびスズを含むエステルからなる群から選択されるスズ化合物を加水分解して得られる水酸化物（スズ酸）を溶解したものであることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

17. 請求の範囲 16 において、前記スズ化合物がスズの塩化物であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

18. 請求の範囲 15～17 の何れかにおいて、前記極性基を有する水溶性ポリマーが、ポリビニルアルコール (PVA)、ポリビニルアセトアミド (PNVA)、ポリビニルホルムアミド (PNVF)、ポリジメチルアクリルアミド (PDMAA)、ポリアクリルアミド (PAAm)、ポリアクリルモルホリン (PAM)、ヒドロキシエチルセルロース (HEC)、ヒドロキシプロピルセルロース (HPC)、及びカルボキシメチルセルロース (CMC) からなる群から選択される少なくとも 1 種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

10

19. 請求の範囲 15～18 の何れかにおいて、前記極性基を有する水溶性ポリマーの含有量が 0.1～5 重量% であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

15

20. 請求の範囲 15～19 の何れかにおいて、前記水溶性アミンが、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルアミン、ジエチルアミン、トリメチルアミン、およびジメチルアミンからなる群から選択される少なくとも一種であることを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

20

21. 請求の範囲 15～20 の何れかにおいて、前記透明塗布溶液が、ドーパントとして、アンチモン、ビスマスおよびニオブの少なくとも一つの水酸化物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

25

22. 請求の範囲 15～21 の何れかにおいて、前記透明塗布溶液が、ドーパントとして、フッ素を含有する水溶性有機化合物を含有することを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

23. 請求の範囲15～22の何れかにおいて、前記塗布膜の乾燥を90°C～100°Cで行うことを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。

5 24. 請求の範囲15～23の何れかにおいて、前記塗布膜の焼成を400°C～700°Cで行うことを特徴とする透明導電性酸化スズ膜の製造方法。



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/08095

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER Int.Cl ⁷ C09D1/00, C09D5/24, C03C17/25, C01G19/02, G02F1/1343, H01B13/00, H01B5/14	
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC	

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C09D1/00, C09D5/24, C03C17/25, C01G19/02, G02F1/1343, H01B13/00, H01B5/14

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP, 1-257129, A (Taki Chem. Co., Ltd.), 13 October, 1989 (13.10.89), examples 1 to 2 (Family: none)	1-24
Y	JP, 62-278705, A (Taki Chem. Co., Ltd.), 03 December, 1987 (03.12.87), examples 1 to 4 (Family: none)	1-24
Y	US, 5855820, A (E.I.du Pont de Nemours and Company), 05 January, 1999 (05.01.99), Column 4, Lines 8-16 & JP, 11-242912, A Par. No. 24	1-24
Y	JP, 7-242842, A (Mitsubishi Materials Corporation), 19 September, 1995 (19.09.95), Par. No. 33 (Family: none)	1-24
Y	JP, 6-345430, A (Mitsui Mining & Smelting Co., Ltd.), 20 December, 1994 (20.12.94), Claim 1; Par. No. 2 (Family: none)	8-9, 12-13, 21-22

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	"&" document member of the same patent family
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
23 January, 2001 (23.01.01)

Date of mailing of the international search report
06 February, 2001 (06.02.01)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

6

J.

4

4

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JP00/08095

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09D 1/00, C09D 5/24, C03C 17/25, C01G 19/02, G02F 1/1
343, H01B 13/00, H01B 5/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09D 1/00, C09D 5/24, C03C 17/25, C01G 19/02, G02F 1/1
343, H01B 13/00, H01B 5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 1-257129, A(多木化学株式会社) 13. 10月. 1989(13. 10. 89) 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP, 62-278705, A(多木化学株式会社) 3. 12月. 1987(03. 12. 87) 実施例1-4 (ファミリーなし)	1-24
Y	US, 5855820, A(E. I. du Pont de Nemours and Company) 5, 1月, 1999(05. 01. 99) Column 4, Lines 8-16 &JP, 11-242912, A, 第24段落	1-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 01

国際調査報告の発送日

06. 02. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4V 2935

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) 関連すると認められる文献		関連する請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 7-242842, A(三菱マテリアル株式会社)19.9月.1995(19.09.95) 第33段落 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP, 6-345430, A(三井金属鉱業株式会社)20.12月.1994(20.12.94) 請求項1, 第2段落 (ファミリーなし)	8-9, 12-13, 21 -22

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
 [PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 FP20000903	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220)及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JP00/08095	国際出願日 (日.月.年) 17.11.00	優先日 (日.月.年) 17.11.99
出願人 (氏名又は名称) 東洋合成工業株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条 (PCT18条) の規定に従い出願人に送付する。この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎
 - a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。
 この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。
 - b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。
 この国際出願に含まれる書面による配列表
 この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表
 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。
 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。
2. 請求の範囲の一部の調査ができない (第I欄参照)。
3. 発明の単一性が欠如している (第II欄参照)。
4. 発明の名称は 出願人が提出したものを承認する。
 次に示すように国際調査機関が作成した。

5. 要約は 出願人が提出したものを承認する。
 第III欄に示されているように、法施行規則第47条 (PCT規則38.2(b)) の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。
6. 要約書とともに公表される図は、
第 _____ 図とする。 出願人が示したとおりである. なし
 - 出願人は図を示さなかった。
 - 本図は発明の特徴を一層よく表している。



A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
 Int. Cl. C09D 1/00, C09D 5/24, C03C 17/25, C01G 19/02, G02F 1/1
 343, H01B 13/00, H01B 5/14

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C09D 1/00, C09D 5/24, C03C 17/25, C01G 19/02, G02F 1/1
 343, H01B 13/00, H01B 5/14

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP, 1-257129, A (多木化学株式会社) 13. 10月. 1989 (13. 10. 89) 実施例1-2 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP, 62-278705, A (多木化学株式会社) 3. 12月. 1987 (03. 12. 87) 実施例1-4 (ファミリーなし)	1-24
Y	US, 5855820, A (E. I. du Pont de Nemours and Company) 5, 1月, 1999 (05. 01. 99) Column 4, Lines 8-16 & JP, 11-242912, A, 第24段落	1-24

 C欄の続きにも文献が列挙されている。 パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示す
もの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日
以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行
日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する
文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって
出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論
の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明
の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以
上の文献との、当業者にとって自明である組合せに
よって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

23. 01. 01

国際調査報告の発送日

06. 02. 01

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

井上 千弥子

4V 2935



電話番号 03-3581-1101 内線 3483



C (続き) 関連すると認められる文献		関連する 請求の範囲の番号
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	
Y	JP, 7-242842, A (三菱マテリアル株式会社) 19. 9月. 1995 (19. 09. 95) 第33段落 (ファミリーなし)	1-24
Y	JP, 6-345430, A (三井金属鉱業株式会社) 20. 12月. 1994 (20. 12. 94) 請求項1, 第2段落 (ファミリーなし)	8-9, 12-13, 21 -22

